



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

⑤② Klasse: 39 B, 020

⑤① Int.Cl.:

C 08 L 067/00 C 09 D 003/64

①⑨

OE PATENTSCHRIFT

①① Nr. 333 035

⑦③ Patentinhaber:

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT IN WIEN
(ÖSTERREICH)

⑤④ Gegenstand:

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERIGER
DISPERSIONEN VON ALKYDHARZEN

⑥① Zusatz zu Patent Nr.

⑥② Ausscheidung aus:

②② ②① Angemeldet am: 1974 12 23, 10258/74

②③ Ausstellungspriorität:

③③ ③② ③① Unionspriorität:

④② Beginn der Patentdauer: 1976 02 15

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am: 1976 10 25

⑦② Erfinder:

ZUCKERT BERTRAM DR. IN GRAZ (STEIERMARK),
SCHMUT WOLFGANG DR. IN GRAZ (STEIERMARK).

⑥⑥ Abhängigkeit:

⑤⑥ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

OE 333 035

In einer noch nicht zum Stande der Technik gehörenden Patentanmeldung wird ein Verfahren beschrieben, nach dem lufttrocknende Alkydharze mit Hilfe von Emulgatorharzen, die einen hohen Prozentsatz (50 bis 70%) Polyäthylenglykol enthalten, in Wasser, das 0,5 bis 2% Ammoniak enthält, emulgiert werden können. Es gelingt nach diesem Verfahren mit relativ geringen Gehalten an Polyäthylenglykol (3 bis 8% bezogen auf Gesamtbindemittel) ausreichend stabile Emulsionen herzustellen.

Die Verträglichkeit dieser Emulsionen ist jedoch begrenzt: Der Zusatz von vernetzenden Stoffen, wie Amino- oder Phenolformaldehydharzen führt nach kurzer Zeit zur Koagulation. Daher können nach diesem Verfahren nur lufttrocknende Lacke erzeugt werden, die keine Zusätze dieser Art benötigen. Außerdem sind derartige Emulsionen empfindlich gegenüber basischen Pigmenten und erfordern eine besondere Technik und große Sorgfalt beim Anreiben, wenn der Ansatz nicht koagulieren soll.

Es wurde nun gefunden, daß die Verträglichkeit der Emulsionen gegenüber vernetzenden Komponenten und Pigmenten entscheidend verbessert werden kann, wodurch es möglich ist, neben lufttrocknenden auch ofentrocknende Lacke auf Emulsionsbasis herzustellen, wenn der Anteil des Emulgatorharzes von 6 bis 12% (bezogen auf Alkydharz) auf 10 bis 50% (bezogen auf Gesamtbindemittel) erhöht wird. Es entstehen Emulsionen, die mit wasserverdünnbaren Amino- bzw. Phenolformaldehydharzen gut verträglich sind und sich mit allen branchenüblichen Pigmenttypen verarbeiten lassen. Zum Anreiben kann im Gegensatz zu den meisten bekannten Emulsionen auch der Dreiwalzenstuhl verwendet werden. Es entstehen je nach Formulierung luft- oder ofentrocknende Lacke, die gut verlaufen und glänzende Filme bilden.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die untere Grenze des Polyäthylenglykolgehaltes der Emulgatorharze auf 40% zu senken, um bei langölgigen Alkydharzen die infolge mangelhafter Verträglichkeit mit Emulgatorharzen mit Polyäthylenglykolgehalten über 50% beobachtete schlechtere Glanzhaltung zu vermeiden.

Zum Einstellen der Basizität der wässrigen Phase haben sich neben Ammoniak auch organische Amine, wie Triäthylamin oder Dimethyläthanolamin bewährt. Durch Wahl von Menge und Art der Stickstoffbase kann die Viskosität der Emulsion in weiten Grenzen variiert werden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen von Alkydharzen für luft- und ofentrocknende Lacke, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkydharz bei 80 bis 90°C, gegebenenfalls unter Druck bei Temperaturen über 100°C in Wasser, welches 0,1 bis 3% einer organischen oder anorganischen Stickstoffbase enthält, mit Hilfe von 10 bis 50% (bezogen auf Gesamtbindemittel) eines mit 40 bis 70% (bezogen auf Gesamt-emulgatorharz) eines gegebenenfalls einseitig mit einer Methoxygruppe blockierten Polyäthylenglykols mit 6 bis 100, vorzugsweise 10 bis 70 Äthylenoxydeinheiten pro Molekül modifizierten, aus einem dem zu dispergierenden Alkydharz ähnlichen oder gleichen Alkydharz hergestellten Emulgatorharzes dispergiert.

Als Alkydharze können alle bekannten und handelsüblichen Typen einschließlich urethan- und vinylmodifizierte Typen eingesetzt werden. Zur Herstellung der Emulgatorharze muß nicht unbedingt das zu dispergierende Alkydharz herangezogen werden. Der Aufbau beider Harze soll jedoch möglichst ähnlich sein, wobei u. a. folgende Kriterien von Bedeutung sind:

Gehalt und Art der Fettsäuren,

Säurezahl, Hydroxylzahl,

Art und Gewichtsanteil der Dicarbonsäuren.

Als Polyäthylenglykole können Produkte mit 6 bis 100, bevorzugt 20 bis 70 Äthylenoxyd-Einheiten pro Molekül eingesetzt werden. Bei manchen Alkydharzen werden mit Vorteil einseitig methoxyblockierte Polyäthylenglykole von der gleichen Kettenlänge verwendet. Es können auch Äthoxylierungsprodukte von Polyolen, etwa Umsetzungsprodukte von Glycerin oder Pentaerythrit mit 20 bis 100 Mol Äthylenoxyd angewendet werden.

Bei der Herstellung der Emulgatorharze kann man entweder von den fertigen Alkydharzen ausgehen und diese mit dem Polyäthylenglykol umsetzen oder aber die Alkydharzkomponenten in Gegenwart des Polyäthylenglykols verestern. Im ersten Fall besteht die Reaktion vorwiegend in einer Umesterung, im zweiten Fall in einer Direktveresterung. Es gibt natürlich auch Mittelwege, indem Alkydharzvorprodukte in Gegenwart des Polyäthylenglykols fertig verestert werden. Die Reaktionen werden bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C durchgeführt. Zur Beschleunigung können die üblichen Katalysatoren verwendet werden.

Welches Verfahren zu bevorzugen ist, hängt von den jeweiligen Reaktionspartnern ab. In allen Fällen muß eine möglichst klare amphipatische Konfiguration des Gesamtmoleküls angestrebt werden. Diese wird am leichtesten durch einseitige Bindung des Polyäthylenglykols erreicht. Daher führt bei difunktioneller Polyäthylenglykolen und bei polyfunktionellen Äthylenoxydaddukten das Verfahren der Umesterung eher zum Erfolg. Dabei kann die Reaktion vor Erreichen des Gleichgewichtes, das an Hand des konstant bleibender Trübungspunktes festgestellt wird, beendet werden. Der Endpunkt wird empirisch ermittelt.

Bei Monomethoxypolyäthylenglykolen ist die Direktveresterung vorzuziehen. Langkettige Polyäthylenglykole können ebenfalls durch Direktveresterung eingebaut werden, da in diesem Fall durch Faltung der Kette die Ausbildung einer amphipatischen Molekülkonfiguration auch bei zweiseitiger Bindung des Poly

äthylenglykols möglich ist.

Daneben spielen die Säurezahl und die Hydroxylzahl eine Rolle für die Auswahl der Methode.

Bei urethan- bzw. vinylmodifizierten Alkydharzen werden zunächst die polyäthylenglykolmodifizierten Vorprodukte nach den angegebenen Verfahren durch Ver- oder Umesterung hergestellt und anschließend bei 5 Temperaturen zwischen 80 und 150°C mit Diisocyanaten bzw. Vinylmonomeren in bekannter Weise umgesetzt. Dabei kann es von Vorteil sein, geringe Mengen (bis zu 10%) von Lösungsmitteln zur Senkung der Viskosität der Harze zuzusetzen.

Die Zusatzmenge der Emulgatorharze beträgt 10 bis 50%, bezogen auf Gesamtbindemittel. Es können auch Gemische verschiedener Emulgatorharze eingesetzt werden. Es ist auch möglich, zusätzlich kleine 10 Anteile herkömmlicher Emulgatoren, sowie Schutzkolloide (Celluloseäther, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure bzw. Polyacrylamid) einzusetzen. Derartige Zusätze bringen jedoch meist keine Vorteile. Sie müssen in jedem Fall gesondert geprüft werden, da nicht nur die Filmbeständigkeit, sondern auch die Stabilität der Emulsion negativ beeinflusst werden kann.

Die Emulgatorharze werden mit dem Alkydharz bei Temperaturen bis maximal 200°C gut homogenisiert. 15 Dann wird das Wasser, welches 0,1 bis 3% einer organischen oder anorganischen Stickstoffbase enthält, unter starkem Rühren langsam zugegeben. In den meisten Fällen genügt zum Verdünnen ein normales Rührwerk, wie es in Alkydharz-Reaktoren üblich ist. Nur bei Ansätzen mit wenig Emulgator, welche undurchsichtige Emulsionen mit Teilchendurchmessern über 1 µ ergeben, ist die Verwendung von Hochleistungs-dispergiergeräten erforderlich.

20 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu begrenzen. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Die Zusammensetzung und die Kennzahlen der Alkydharze sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

A. Herstellung der Emulgatorharze

E. 1

25 250 g des Alkydharzes A.1 (100%ig) und 250 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1000) werden so lange auf 220°C erhitzt, bis der Trübungspunkt in Methanol konstant ist. Das Emulgatorharz enthält 50 Gew.-% Polyäthylenglykol.

E. 2

30 120 g Sojaöl und 40 g Holzöl werden mit 40 g Glycerin in Gegenwart von 0,03 g Bleinaphthenat (31% Metallgehalt) bei 250°C umgeestert. Dann wird nach Zusatz von 20 g Glycerin und 100 g Phthalsäureanhydrid bei 200°C unter Azeotropdestillation bis zu einer Säurezahl von 10 mg KOH/g verestert. Nun werden 380 g Polyäthylenglykol zugesetzt. Die Masse wird auf 220°C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis der Trübungspunkt in Äthanol konstant bleibt. Anschließend wird auf 140°C gekühlt und im Verlauf von 3 h eine Mischung von 100 g Styrol und 2 g Di-tert. Butylperoxyd zutropft. Nach insgesamt 10 h Reaktions- 35 dauer bei 140 bis 150°C wird die Polymerisation beendet. Auf Grund einer Festkörperbestimmung ergibt sich ein Polymerisationsumsatz von 93%. Das Emulgatorgemisch enthält 49% Polyäthylenglykol.

E. 3

250 g des Alkydharzes A.3 (100%ig) werden mit 200 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 600) und 385 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1500), bis zur Konstanz des Trübungspunktes in Äthanol, 40 bei 220°C gehalten. Das Emulgatorharz enthält 70 Gew.-% Polyäthylenglykol.

E. 4

140 g Rizinenfettsäure, 95 g Pentaerythrit und 400 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1500) werden mit 135 g Phthalsäureanhydrid im Azeotropverfahren bis zu einer Säurezahl von 25 mg KOH/g verestert. Der Polyäthylenglykolgehalt des Emulgatorharzes ist 53 Gew.-%.

45 E. 5

90 g Rizinenfettsäure, 90 g Trimethylolpropan, 300 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1500) und 128 g Phthalsäureanhydrid werden bei 200°C im Azeotropverfahren bis zu einer Säurezahl von 40 mg KOH/g verestert. Das entstandene Emulgatorharz hat einen Polyäthylenglykolgehalt von 51,2 Gew.-%.

E. 6

50 200 g des Alkydharzes A.6 (100%ig) werden mit 300 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 2000) auf 220°C erhitzt. Ist der Trübungspunkt in Äthanol konstant, so ist die Reaktion beendet.

Der Polyäthylenglykolgehalt des Emulgatorharzes ist 60 Gew.-%.

E. 7

150 g Leinölfettsäure werden mit 100 g Trimethylolpropan und 90 g Phthalsäureanhydrid bei 220°C bis 55 zu einer Säurezahl von 12 mg KOH/g verestert. Dann werden 325 g Polyäthylenglykol von einem mittleren Molekulargewicht von 1500 zugefügt. Die Masse wird bei 220°C bis zum konstanten Trübungspunkt in Äthanol umgeestert. Dann wird die Temperatur auf 90°C gesenkt. Im Verlauf von 60 min werden 30 g Toluylendiisocyanat zutropft. Nach weiteren 4 h bei 90°C ist die Reaktion beendet, der Gehalt an freiem Isocyanat liegt unter 0,5%. Das Emulgatorharz enthält 48% Polyäthylenglykol.

Bestimmung des Trübungspunktes

Eine 20%ige Lösung des Harzes im entsprechenden Alkohol (Äthanol, Methanol) wird kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen wird die Temperatur bestimmt, bei welcher die erste Trübung auftritt.

B. Herstellung der Emulsionen

- 5 100 g des jeweiligen Alkydharzes (Tabelle 1) werden mit der in Tabelle 2 angegebenen Menge des Emulgatorharzes bei Temperaturen bis maximal 200°C, vorzugsweise bei mindestens 100°C innig vermischt.

Zu dieser Mischung wird bei 80 bis 90°C portionsweise die wässrige Lösung des Amines zugefügt und die Mischung bis zur homogenen Lösung gerührt.

Für die Herstellung der Emulsionen genügt ein normales Rührwerk, in speziellen Fällen kann aber auch

- 10 ein schnellaufendes Dispergiergerät (z. B. ein Ultra-Turrax) verwendet werden.

Erklärungen zu Tabelle 2

Ansatz: In dieser Spalte wird das Alkydharz (A), das Emulgatorharz (E) und dessen Menge, in Gew.-% bezogen auf Gesamtbindemittel, die Aminmenge und die Konzentration der resultierenden Emulsion angegeben.

Tabelle 1

Alkydharz	qualitative Zusammensetzung	Ölgehalt %	Säurezahl DIN 53 183	Hydroxylzahl	Grenzviskositätszahl in CHCl ₃ ml/g
A. 1	Sojaöl Trimethylolpropan Phthalsäureanhydrid	51	6,7	53	12,6
A. 2	Sojaöl Holzöl Glycerin Phthalsäureanhydrid Styrol	40	6,1	78	12,2
A. 3	Sonnenblumenfettsäure Trimethylolpropan Pentaerythrit Benzoesäure Phthalsäureanhydrid	26	19,4	90	11,5
A. 4	Rizinenfettsäure Pentaerythrit Phthalsäureanhydrid	48	25,0	209	6,3
A. 5	Rizinenfettsäure Trimethylolpropan Phthalsäureanhydrid	36	45,5	140	7,0
A. 6	Neopentylglykol Trimethylolpropan Adipinsäure Phthalsäureanhydrid	-	25,0	160	5,9
A. 7	Leinölfettsäure Trimethylolpropan Toluylendiisocyanat Phthalsäureanhydrid	46	10,4	68	12,4

Tabelle 2

Beispiel	Ansatz	Aussehen der Emulsion	Teilchen- größe (μ)	Viskosität (Poise)/40%ige Lösung
1	A. 1 E. 1/25% 1% NH_3 60%	leicht opales- zierend	< 0,5	2,5
2	A. 2 E. 2/20% 1,5% Tri- äthylamin 60%	fast klar	< 0,5	2,1
3	A. 3 E. 3/17,5% 0,8% NH_3 60%	fast klar	< 0,5	2,0
4	A. 4 E. 4/25% 0,5% Triäthylamin 70%	opales- zierend	< 0,5	1,2
5	A. 5 E. 5/15% 1% Triäthylamin 70%	leicht opales- zierend	< 0,5	1,4
6	A. 6 E. 6/32% 1% NH_3 60%	fast klar	< 0,5	1,6
7	A. 7 E. 7/25% 1,5% NH_3 70%	fast klar	< 0,5	2,6

Tabelle 3

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Harz gem. Beispiel	167	167	167	143	143	167	143
Titandioxyd 1)	70	8	-	15	-	-	70
Ruß 2)	-	-	4	-	-	-	-
molybdän- 3) hältiges Blei- chromat	-	-	-	-	16	5	-
3-Nitro-4-tohi- 4) idin + β -Naphthol	-	-	-	-	4	-	-
2,4,5-Trichlor- 5) anilin + Naph- thol AS	-	-	-	-	-	5	-
Kupferphthalo- 6) cyanin	-	2	-	-	-	-	-
Bleichromat 7)	-	-	-	70	-	-	-
Stkative: Co (1% Metall)	6	2,5	3	-	-	-	3
Pb (10% Metall)	8	-	-	-	-	-	-
Zr (1% Metall)	3	1,0	1,5	-	-	-	-
Zn (2% Metall)	-	-	-	-	-	-	3
Antihautmittel	0,7	1,0	1,0	-	-	-	1,5
Verlaufmittel	0,4	0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	-
Antiabsatzmittel	-	2	1	-	-	-	1,5
Vernetzungs- M. 1 komponente M. 2	- -	- -	- -	25 -	- 25	- 17,5	- -
p-Toluolsulfo- säure 10% in H ₂ O	-	-	-	-	-	2,0	-

Die Lacke werden mit dest. H₂O auf Applikationsviskosität eingestellt. Alle Lacke werden in üblicher Weise auf dem Dreiwälzenstuhl angerieben.

- 1) TiO₂ (Kronos Titangesellschaft Leverkusen)
- 2) α -Ruß-TD (Degussa)
- 3) Renolmolybdatrot RGS (Farbwerke Hoechst AG)
- 4) Hansascharlach RN (Farbwerke Hoechst AG)
- 5) Permanentrot (Farbwerke Hoechst AG)
- 6) Hostapermblau A 2 R (Farbwerke Hoechst AG)
- 7) Chromgelb 600 L (Fa. Siegla)

Vernetzungskomponenten:

- M. 1 ist ein handelsübliches Lösungsmittelfreies Hexamethoxymethylmelamin mit einem Verätherungsgrad von mehr als 95%.
- M. 2 ist ein handelsübliches Lösungsmittelfreies Hexamethoxyäthoxymethylmelamin, mit einem Verätherungsgrad von mehr als 95% und einem Methoxy-Äthoxyverhältnis von etwa 1 : 1.

Tabelle 4

Lack	1	2	3	4	5	6	7
Applikation streichen spritzen	+ -	- +	- +	- +	- +	- +	- -
Schichtstärke (Trockenfilm) μ	50	40	40	30	30	30	60
Glanz (Länge, % von Schwarz- normal)	104	112	110	101	117	107	102
Klebefzeit	1h30	1h15	1h00	-	-	-	1h30
Griffestigkeit	6h00	4h00	3h00	-	-	-	3h00
Filmlürte nach einer Woche (König)	83 s	102 s	105 s	-	-	-	100 s
H ₂ O-Festigkeit nach einer +) Woche (Blasengrad nach DIN 53209)	ml/gl	ml/gl	ml/gl	-	-	-	m0/g0
Einbrenntemperatur °C	-	-	-	160	140	160	-
Einbrennzelt in Minuten	-	-	-	30	30	30	-
Filmlürte nach König	-	-	-	110 s	125 s	150 s	-
Erholsentiefung in mm	-	-	-	5 - 7	6	7	-
H ₂ O-Festigkeit +) (Blasengrad nach DIN 53209)	-	-	-	m0/g0	m0/g0	m0/g0	-

+) Prüfung durch 48-stündiges Eintauchen in destilliertes H₂O von 40°C

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Emulsionen von Alkydharzen für luft- und ofentrocknende Lacke, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkydharz bei 80 bis 90°C, gegebenenfalls unter Druck bei Temperaturen über 100°C in Wasser, welches 0,1 bis 3% einer organischen oder anorganischen Stickstoffbase enthält, mit Hilfe von 10 bis 50% (bezogen auf Gesamtbindemittel) eines mit 40 bis 70% (bezogen auf Gesamtemulgatorharz) eines gegebenenfalls einseitig mit einer Methoxygruppe blockierten Polyäthylenglykols mit 6 bis 100, vorzugsweise 10 bis 70 Äthylenoxydeinheiten pro Molekül modifizierten, aus einem dem zu dispergierenden Alkydharz ähnlichen oder gleichen Alkydharz hergestellten Emulgatorharzes dispergiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz mit einem Emulgatorharz dispergiert wird, das Äthylenoxydketten mit verschiedener Länge enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz mit einem Emulgatorharz, welches ein Äthoxylierungsprodukt von Polyolen mit 20 bis 100 Mol Äthylenoxyd enthält, dispergiert wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)